

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2802719号

(45) 発行日 平成10年(1998) 9月24日

(24) 登録日 平成10年(1998) 7月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335 5 1 0

請求項の数5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-70591

(22) 出願日 平成6年(1994) 4月8日

(65) 公開番号 特開平7-281028

(43) 公開日 平成7年(1995) 10月27日

審査請求日 平成8年(1996) 9月20日

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河田 肇
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 岡崎 正樹
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

審査官 里村 利光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学異方性シートおよびそれを用いた液晶表示素子

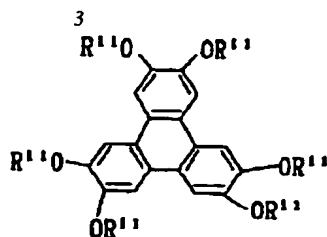
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板、その上に形成された配向膜、及び該配向膜上に形成されたディスコティック液晶層を含む光学異方性シートであって、該光学異方性シートの光学軸がシート面の法線方向から5～50度傾いており、かつディスコティック液晶層が、ディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成し得るトリフェニレン誘導体と、該トリフェニレン誘導体と組み合わせることによって該トリフェニレン誘導体の配向化温度を変えることのできる有機化合物とから形成されていることを特徴とする光学異方性シート。

【請求項2】 該トリフェニレン誘導体と組み合わせることによって該トリフェニレン誘導体の配向化温度を変えることのできる有機化合物が、該トリフェニレン誘導体とは異なる種類のトリフェニレン誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の光学異方性シート。

【請求項3】 該トリフェニレン誘導体が、下記一般式(1)を有するトリフェニレン誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の光学異方性シート：一般式(1)

【化1】



式中、 R^{12} はアルキル基を表し、 Y^1 はハロゲン原子、炭素数1ないし3のアルキル基または炭素数1ないし3のアルコキシ基を表す。但し、 Y^1 により表されるアルキル基またはアルコキシ基の主鎖の原子数は、 R^{12} により表されるアルキル基の主鎖の原子数を越えることはない。 m^1 は0または1を表し、 n^1 は0、1または2を表す。

【請求項4】 トリフェニレン誘導体と該トリフェニレン誘導体と組み合わせることによって該トリフェニレン誘導体の配向化温度を変えることのできる有機化合物とが、重量比で99:1~50:50（前者:後者）の範囲の量で組み合わせられていることを特徴とする請求項1に記載の光学異方性シート。

【請求項5】 2枚の電極基板間に液晶層を挟持してなる液晶セルと、その両側に配置された2枚の偏光素子と、該液晶セルと該偏光素子との間に請求項1乃至4のうちの一つに記載の光学異方性シートを少なくとも1枚配置したことを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

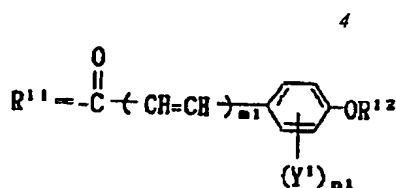
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学異方性シート及びそれを用いた液晶表示素子に関し、特に表示コントラスト及び表示色の視角特性を改善するために有用な光学異方性シート及びそれを用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点をもった液晶表示素子に変換されてきている。現在普及している液晶表示素子（以下LCDと称す）の多くは、ねじれネマチック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方式としては、複屈折モードと旋光モードとの2つの方式に大別できる。

【0003】 複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列のねじれ角が 90° 以上ねじれたもので、急峻な電気光学特性を持つため、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）が無くても単純なマトリクス状の電極構造で時分割駆動により大容量の表示が得られる。しかし、この複屈折モードを用いたLCDは応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持っているため、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCDなど）の表示性能を越えるまでにはいたらない。



【0004】 TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が 90° ねじれた旋光モードの表示方式（TN型液晶表示素子）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白色表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較して高画質化には最も有力な方式である。しかし、ねじれネマチック液晶を用いているため、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題があり、CRTの表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0005】 特開平4-229828号、特開平4-258923号公報などに見られるように、一対の偏光板とTN型液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって視野角を拡大しようとする方法が提案されている。上記特許公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルに対して、垂直な方向に位相差がほぼゼロのものであり、真正面からはなんら光学的な作用を及ぼさず、傾けたときに位相差が発現し、液晶セルで発現する位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によってもLCDの視野角はまだ不十分であり、更なる改良が望まれている。特に、車載用や、CRTの代替として考えた場合には、現状の視野角では全く対応できないのが実状である。

【0006】 また、特開平4-366808号、特開平4-366809号公報では、光学軸が傾いたカイラルネマチック液晶を含む液晶セルを位相差フィルムとして用いて視野角を改良しているが、2層液晶方式となりコストが高く、非常に重いものとなっている。更に特開平5-80323号に、液晶セルに対して、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、一軸性のポリカーボネートを斜めにスライスして用いるため、大面積の位相差フィルムを、低コストでは得難いという問題点があった。更に、特願平5-5823号明細書に光異性化物質を用いて光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が記載されている。この方法によれば、広い視野角特性を有し、軽量で、かつ低コストの液晶表示素子が実現できる。しかし、この方法の欠点として該位相差フィルムの熱、光に対する安定性が十分でないという問題点があった。

【0007】 また、特開平5-215921号公報においては、一対の配向処理された基板に硬化時に液晶性を示す棒状化合物を挟持した形態の複屈折板によりLCDの光学補償をする案が提示されているが、この案では従来

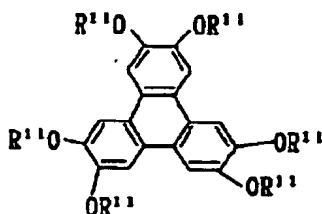
から提案されているいわゆるダブルセル型の補償板と何ら変わることがなく、大変なコストアップになり事実上大量生産には向かない。さらに棒状化合物を使用する限りは、後に述べる光学理由によりその複屈折板ではTN型LCDの全方位視野角改善は不可能である。また、特開平3-9326号、及び特開平3-291601号公報においては配向膜が設置されたフィルム状基盤に高分子液晶を塗布することによりLCD用の光学補償板とする案が記載されているが、この方法では分子を斜めに配向させることは不可能であるため、やはりTN型LCDの全方位視野角改善は不可能である。

【0008】そこで、本発明者は特願平5-236539号によりディスコティック液晶を配向膜により配向させた光学補償シートを発明した。そして、更に詳細に配向状態と光学特性の対応を研究したところ、ディスコティック液晶の薄膜を、基板上に塗布するなどして形成し、ディスコティックネマティック相温度まで急温した後急冷することにより、ディスコティックネマティック相のガラス状態を形成させるという手段で均一配向固体が得られることを見出した。

【0009】しかしながら、液晶セルの構成要素によってその光学特性も異なるため、全ての視野角からの表示品位を最適に改善するためには、用いられるディスコティック液晶分子の光学的に一軸配向した状態での分子傾斜角を正確に制御することが必要である。さらに、上記の配向状態は、ディスコティックネマティック相を形成する温度範囲で達成されるもので、その温度範囲は、個々の液晶に関して固有のものである。

【0010】また、それらの液晶による薄膜をその上に形成させる光学的等方性フィルムも、個々の軟化点をもっており、従って好ましい分子傾斜角を有する光学的に一軸の配向状態を実現する温度が必ずしもフィルムの軟化点以下でないことがしばしばあり、最適な光学補償シ

一般式(1)



式中、R¹²はアルキル基を表し、Y¹はハロゲン原子、炭素数1ないし3のアルキル基または炭素数1ないし3のアルコキシ基を表す。但し、Y¹により表されるアルキル基またはアルコキシ基の主鎖の原子数は、R¹²により表されるアルキル基の主鎖の原子数を越える

*ートを製造する観点からも、配向時の液晶の分子傾斜角と配向温度の両方を制御することが望まれていた。

【0011】

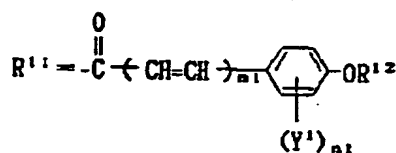
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、広範囲の視野角における表示品質を改善できる光学補償シート（光学異方性シート）を提供することにある。本発明は特に、基板、その上に形成された配向膜、及び該配向膜上に形成された光学異方層として機能するディスコティック液晶層を含む光学異方性シートであって、そのディスコティック液晶層の形成に利用されるディスコティック液晶分子の配向温度と、その分子傾斜角とを同時に適切に制御することを可能とすることによって、最適な光学特性を有する光学異方性シートを得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板、その上に形成された配向膜、及び該配向膜上に形成されたディスコティック液晶層を含む光学異方性シートであって、該光学異方性シートの光学軸がシート面の法線方向から5〜50度傾いており、かつディスコティック液晶層が、ディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成し得るトリフェニレン誘導体と、該トリフェニレン誘導体と組み合わせることによって該トリフェニレン誘導体の配向化温度を変えることのできる有機化合物とから形成されていることを特徴とする光学異方性シートにある。上記の光学異方性シートは、2枚の電極基板間に液晶層を挟持してなる液晶セルと、その両側に配置された2枚の偏光素子とからなる液晶表示素子の液晶セルと偏光素子との間に少なくとも1枚配置して使用する。上記トリフェニレン誘導体は、下記一般式(1)を有するトリフェニレン誘導体であることが好ましい。

【0013】

【化3】



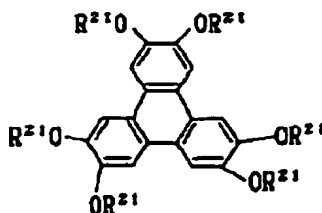
ことはない。m¹は0または1を表し、n¹は0、1または2を表す。

【0014】トリフェニレン誘導体と該トリフェニレン誘導体と組み合わせることによって該トリフェニレン誘導体の配向化温度を変えることのできる有機化合物と

7

は、重量比で99:1~50:50(前者:後者)、特に90:10~60:40、の範囲の量で組み合わせられていることが好ましく、このトリフェニレン誘導体と組み合わせることによって該トリフェニレン誘導体の配向化温度を変えることのできる有機化合物は、そのトリフ

一般式(2)



式中、 R^{22} はアルキル基を表し、 Y^2 はハロゲン原子、炭素数1ないし7のアルキル基または炭素数1ないし7のアルコキシ基を表す。但し、 Y^2 により表されるアルキル基またはアルコキシ基の主鎖の原子数は、 R^{12} により表されるアルキル基の主鎖の原子数を越えることはない。 m^2 は0または1を表し、 n^2 は0、1または2を表す。

【0016】以下、本発明の有用性を説明する。まず、光学的有用性を図面を用いてTN型LCDを例にとり説明する。図1、図2は、液晶セルにしきい値電圧以上の十分な電圧を印加した場合の液晶セル中を伝搬する光の偏光状態を示したものである。コントラストの視角特性には、特に電圧印加時の光の透過率特性が大きく寄与するため、電圧印加時を例にとり説明する。図1は、液晶セルに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。自然光L0が偏光軸PAをもつ偏光板Aに垂直に入射したとき、偏光板PAを透過した光は、直線偏光L1となる。

【0017】TN型液晶セルに十分に電圧を印加した時の液晶分子の配列状態を、概略的に1つの液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCようになる。液晶セル中の液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCの分子長軸が光の進路と平行な場合、入射面(光の進路に垂直な面内)での屈折率の差が生じないので、液晶セルを透過しても直線偏光のまま伝搬する。偏光板Bの偏光軸PBを偏光板Aの偏光軸PAと垂直に設定すると、液晶セルを透過した直線偏光L2は偏光板Bを透過することができず暗状態となる。

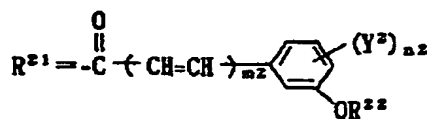
【0018】図2は、液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。入射光の自然光L0が斜めに入射した場合偏光板Aを透過した偏光L1はほぼ直線偏光になる。(実際の場合偏光板の特性により楕円偏光になる)。この場合、液晶の屈折率異方性によ

8

*エニレン誘導体とは異なる種類の円盤状化合物(例えば、下記一般式(2)のトリフェニレン誘導体のようなトリフェニレン誘導体)であることが好ましい。

【0015】

【化4】



り液晶セルの入射面において屈折率の差が生じ、液晶セルを透過する光L2は楕円偏光しており偏光板Bでは完全に遮断されない。この様に、斜方入射においては暗状態での光の遮断が不十分となり、コントラストの大幅な低下を招き好ましくない。

【0019】本発明は、この様な斜方入射におけるコントラストの低下を防ぎ視角特性を改善できると同時に正面からの表示品位をも全く劣化させない光学補償板を提供しようとするものである。図3に本発明により製造される光学補償シートの使用例を示した。偏光板Aと液晶セルTNCとの間に、液晶セルの法線方向から傾いた光学軸を持つ光学異方素子RF1が配置されている。この光学異方素子RF1は光軸に対して光が入射する角度が大きくなる程位相差が大きくなる複屈折体である。また、偏光板Bと液晶セルTNCとの間に、液晶セルの法線方向から傾いた光学軸を持つ光学異方素子RF2が配置されている。この光学異方素子RF2はRF1と同じ光学特性を持つ複屈折体である。この様な構成の液晶表示素子に図2の場合と同様に自然光L0が斜方入射すると以下に述べる光学変調が起こる。まず、偏光板Aによって直線偏光L1にされ、光学異方素子RF1を透過するときに位相遅延作用によって楕円偏光L3に変調される。次に液晶セルTNCを通ると逆位相の楕円偏光L4に変調され、更に光学異方素子RF2を透過すると位相遅延作用によって元の直線偏光L5に戻される。こうした作用によって、自然光L0は種々の斜方入射においても同一な透過率が得られる様になり、視角依存性のない高品位な表示が可能な液晶表示素子を得る事ができる。

【0020】本発明により製造される光学補償シートによって、液晶表示素子の視野角を大幅に向上できたことについては以下のように推定している。TN-LCDの多くは、ノーマリーホワイトモードが採用されている。このモードでは、視角を大きくすることに伴って、黒表

示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を招いていることになる。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時には、TN型液晶セルは光学軸がセルの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体2枚の積層体とみなすことができる。また、中間階調の場合にはその光学軸は更に、LCセルの法線方向から傾いた2枚の光学異方体積層体になっていくものと思われる。

【0021】液晶セルの光学軸が液晶セルの表面に対する法線方向から傾いている場合、光学軸が法線方向にある光学異方体では、その補償が不十分であることが予想される。また、液晶セルが正の一軸性光学異方体2枚の積層体とみなせるのであれば、それを補償するためには負の一軸性光学異方体2枚を使うのが好ましい。このような理由から本発明における、光学軸が法線方向から傾いた負の一軸性光学異方体によって大幅な視野角特性が改善されたものと推定する。次に本発明に用いられる円盤状化合物について説明する本発明におけるディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成し得る、円盤状化合物とは、C. Destradé らの研究報告 (Mo l. Cryst. Liq. Cryst. 71巻、111頁(1981年))に記載されているように、例えばベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体等が挙げられ、一般的にこれらを分子の中心の母核となり、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその側鎖として放射状に置換された構造の化合物群である。

【0022】トリフェニレン誘導体とは、一般的に、一般式(1)に示す様にベンゼン環の周囲にさらに3つベンゼン環が放射状に縮合した構造を指し、報告されている液晶性化合物の中ではアルコキシ基、アルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が、2、3、6、7、10、11位に置換した化合物がほとんどである。そしてこのトリフェニレン誘導体の特徴は、他のディスコティック液晶に比べて、モノドメイン性のディスコティックネマティック相を形成しやすいことである。光学的に異方性であるためには、少なくとも光軸がある方向に傾いている、すなわちそれを構成する分子が統計的(巨視的)にある方向に傾いている必要があり、そのためには液晶の一般的性質とも言えるマルチドメインの形成を抑制してモノドメイン性の液晶相の形成が必要である。したがって上記の理由でトリフェニレン誘導体は光学異方素子としての可能性が相対的に大きな化合物群であると考えられる。

【0023】また本発明のディスコティックネマティック相または一軸性の柱状相を形成しうる円盤状化合物とともに用いられる円盤状化合物以外の有機化合物とは、高分子物質例えばポリメチルメタアクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイナ

クリルアミド、スチレン、ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシリレート系ポリマー、界面活性剤、可塑剤などの有機物質を挙げることができる。さらにこれら高分子物質のモノマーや本発明に用いられる円盤状化合物と形状もしくは親疎水性の似かよった化合物が好ましい。例えば長鎖アルキル基を有するステアリル酸エステル、ベヘン酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリドなど、また本発明で開示されているトリフェニレン以外の円盤状化合物も混合することができる。また円盤状化合物に限らず、棒状の従来型ネマチック液晶性化合物あるいはコレステリック液晶性化合物も混合することができる。

【0024】以下に、一般式(1)について詳しく説明する。R¹²およびR²²により表されるアルキル基は無置換でも、例えばアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)により置換されていてもよい。例えばアルキル基(例えば、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-[(2-メトキシエトキシ)-2-メトキシエトキシ]エチル、2-n-ブトキシエチル、2-エトキシエチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、3-n-プロピルオキシプロピル、3-ベンジルオキシプロピル)、アラール基(例えば、2-フェニルエチル、2-(4-n-ブチルオキシフェニル)オキシ)が挙げられる。R¹²およびR²²において、主鎖を成す原子数は4ないし22が好ましく、更に4ないし12が好ましい。中でも、直鎖のものが好ましく、更にアルキル基が好ましい。

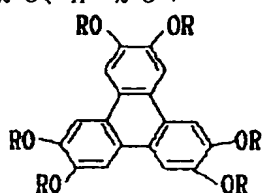
【0025】Y¹により表されるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピルが挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシが挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、メトキシであり、更に好ましくはメチルである。Y²により表されるアルキル基は無置換でも、例えばアルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)により置換されていてもよい。例えばアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル)が挙げられる。Y²において好ましい炭素数は1ないし5であり、より好ましくは3ないし5である。m¹ および m² においてより好ましくは0であり、n¹ および n² において好ま

11

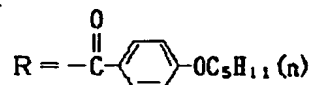
しくは0または1であり、より好ましくは0である。

【0026】これらの組み合わせによって得られる一般式(1)において好ましいものは、 R^{12} が直鎖を成す原子数が4ないし12のアルキル基またはアルコキシ基、 m^1 が0または1、 n^1 が0の場合であり、更に好ましくは、 R^{12} が直鎖を成す原子数が4ないし12のアルキル基、 m^1 が0、 n^1 が0の場合である。また、液晶相としてディスコティックネマティック相を示す化合物が特に好ましい。同様に、一般式(2)において好ましいものは、 R^{22} が直鎖を成す原子数が4ないし12のアルキル基またはアルコキシ基、 m^2 が0または1、 n^2 が0の場合であり、更に好ましくは、 R^{22} が直鎖を成す原子数が4ないし12のアルキル基、 m^2 が0、 n^2 が0*

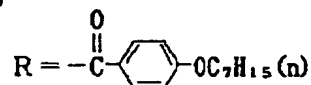
一般式(3)



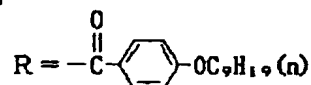
1-1



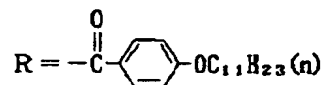
1-3



1-5



1-7



【0029】

12

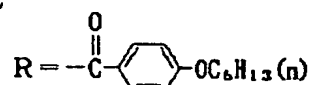
*の場合である。また、液晶相を示さない化合物が特に好ましい。

【0027】一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との混合物における混合比は、好ましくは一般式(1)で表される化合物の含有量として重量比50%以上99%以下であり、更に好ましくは60%以上90%以下である。以下に本発明に用いられる化合物の具体例を示すが、本発明の範囲はこれらのみ限定されるものではない。具体例は下記一般式(3)およびその置換基Rにより具体的に示す。

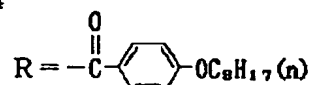
【0028】

【化5】

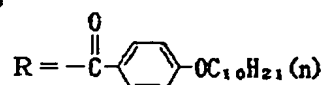
1-2



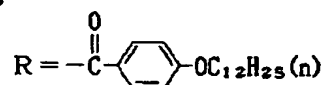
1-4



1-6



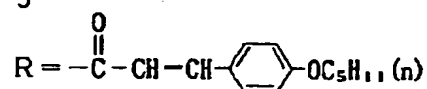
1-8



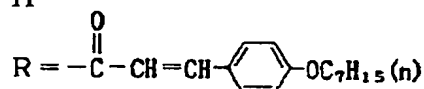
40 【化6】

13

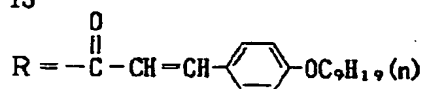
1-9



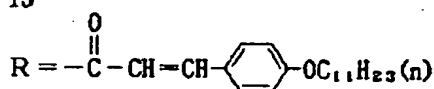
1-11



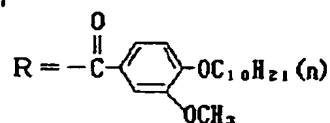
1-13



1-15

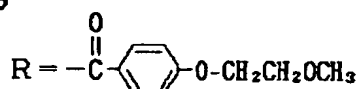


1-17

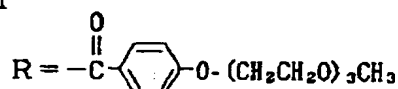


【0030】

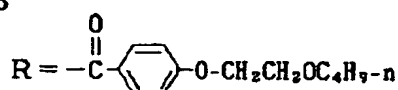
1-19



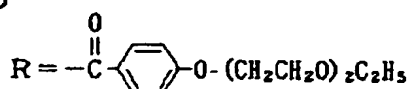
1-21



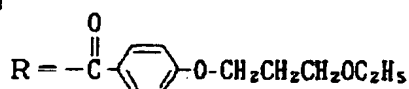
1-23



1-25



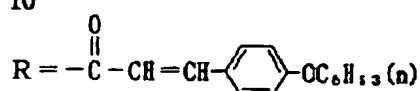
1-27



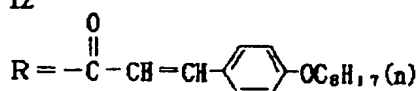
【0031】

14

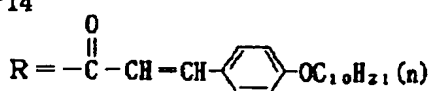
1-10



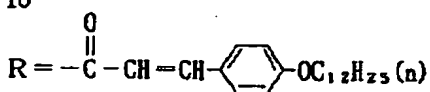
1-12



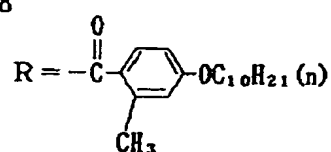
1-14



1-16

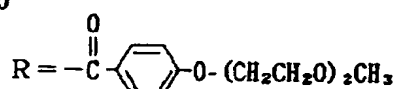


1-18

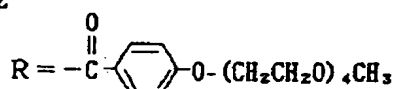


【化7】

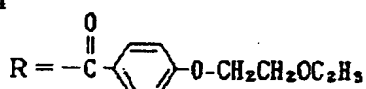
1-20



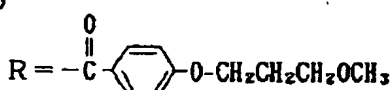
1-22



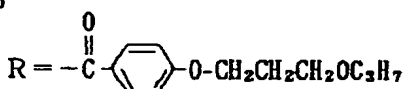
1-24



1-26



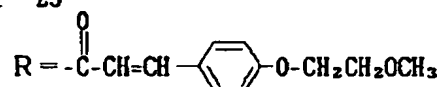
1-28



50 【化8】

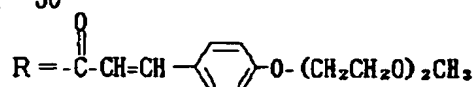
15

1-29

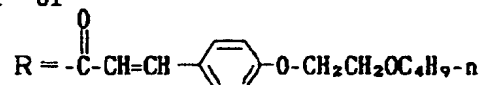


16

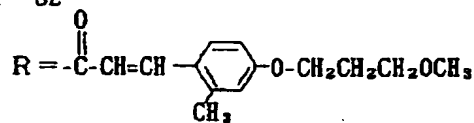
1-30



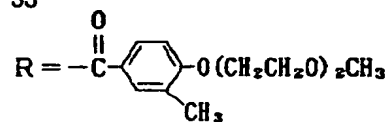
1-31



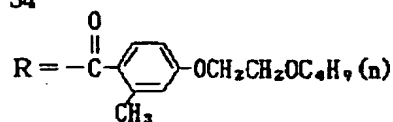
1-32



1-33

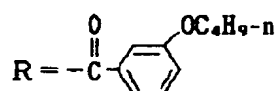


1-34



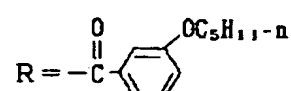
【0032】

2-1

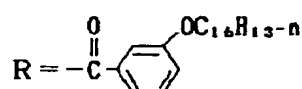


【化9】

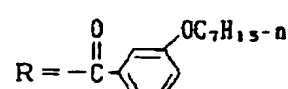
2-2



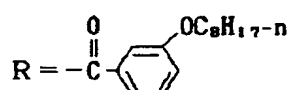
2-3



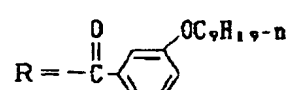
2-4



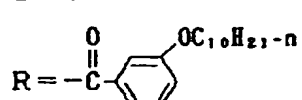
2-5



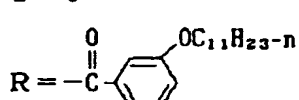
2-6



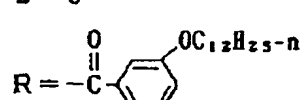
2-7



2-8

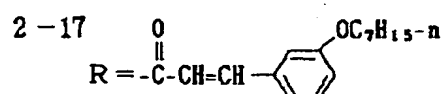
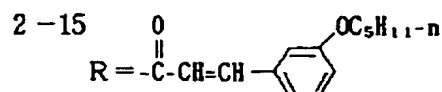
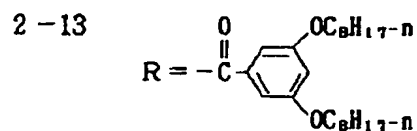
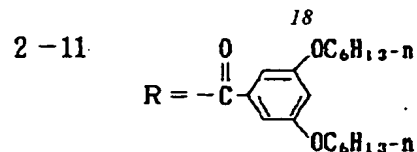
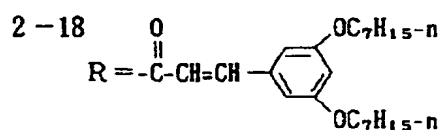
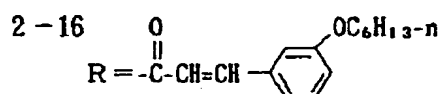
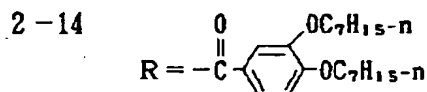
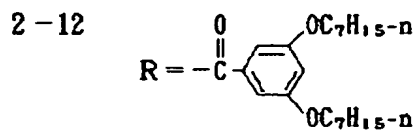
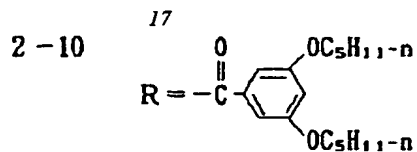


2-9

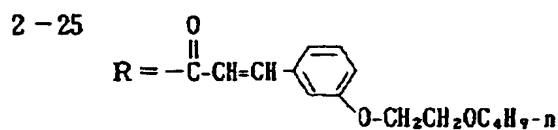
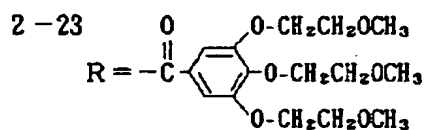
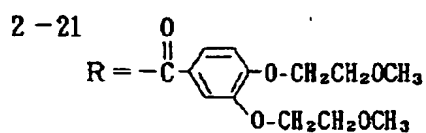
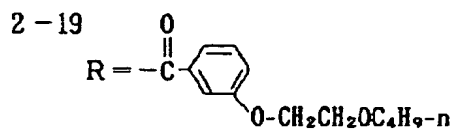


【0033】

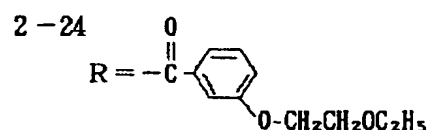
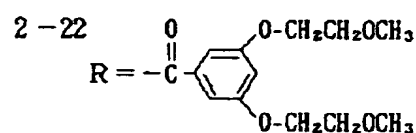
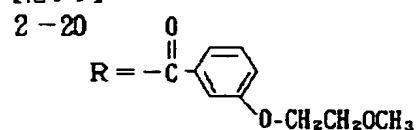
【化10】



【0034】

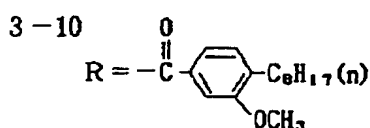
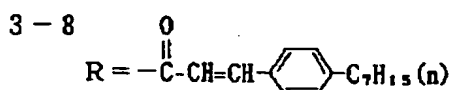
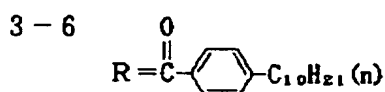
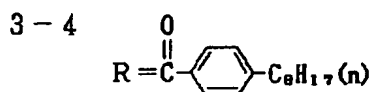
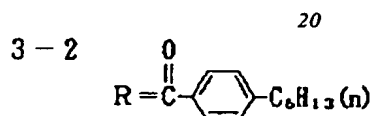
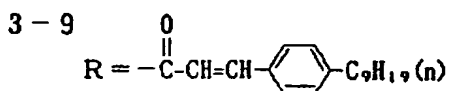
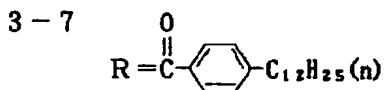
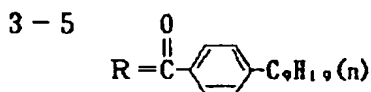
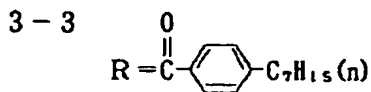
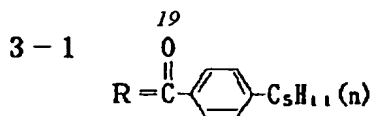


【化11】

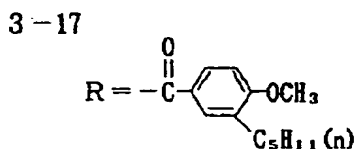
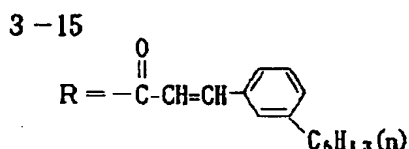
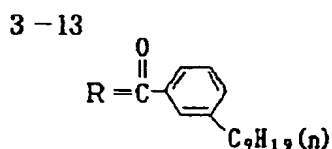
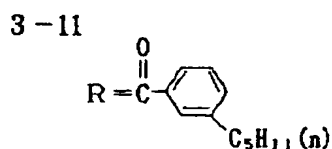


【0035】

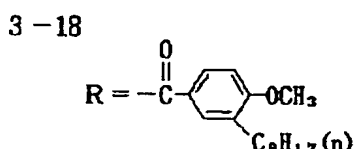
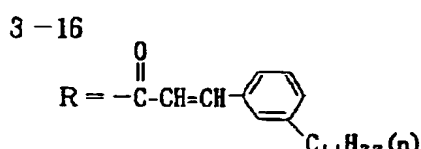
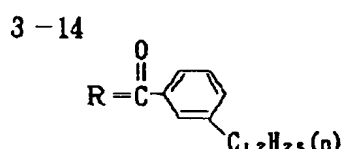
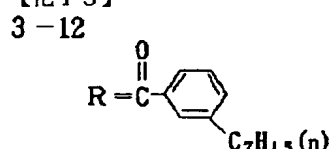
【化12】



【0036】



【化13】



【0037】これらの化合物の合成は一般的に、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンと置換安息香酸の酸塩化物とを反応させるエステル化により合成可能である。エステル化反応については、サンドラー、カロ (Sandler, Karo) 著、オーガニックファンクショナルグループプレパレーションズパート I (Organic Functional Group Preparations Part

1)、第10章、アカデミックプレス (Academic press) 1968年刊を参考にすることができる。

【0038】反応に用いる塩基としては、ピリジンなどの芳香族アミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどの3級アミンから選ぶことができる。中でもピリジンが好ましい。反応に用いる溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルス

ルホキシド (DMSO) などの極性溶媒や、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン系溶媒から選ぶことができる。DMFやアセトニトリルなどの極性溶媒、ピリジンなどの塩基性極性溶媒が好ましく、中でもピリジンが更に好ましい。反応温度は -80°C ないし 150°C の範囲から選ぶことができる。 -10°C ないし 100°C の範囲が好ましく、 10°C ないし 80°C の範囲が更に好ましい。

【0039】原料である、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキシトリフェニレンの合成法は、Advanced Material. 2 (1990) No. 2の40頁に記載されており、本発明においては、その処方準じて合成した。また、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンについては、同様に上記文献に記載されている2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアセトキシトリフェニレンの合成法の途中で添加される無水酢酸を入れずに後処理を行ない、同様の収率で目的物を得た。

【0040】以下に合成例を示し具体的に説明する。

(合成例)

合成例1

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサメトキシトリフェニレン (HMT P) の合成

氷冷した2リットルの三口フラスコに、150gの塩化第二鉄と氷水135mlを入れ、完全に溶解した後、30gのベラトロールを添加した。メカニカルスタラーで激しく攪拌しながら、濃硫酸490mlを徐々に添加した。12時間後、この反応混合物を3リットルの氷水中に注ぎ、3時間後析出物を濾過し、HMT Pの粗結晶13g (43%)を得た。

【0041】合成例2

2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン (HHT P) の合成

HMT P 10.3gを50mlのジクロロメタンに懸濁させ、三臭化ホウ素15.5mlを徐々に添加した。2時間後、氷水500ml中に注ぎ、これを2.5リットルの酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、セライト濾過を行なった。溶媒を減圧濃縮後、残渣をアセトニトリルとジクロロメタンの混合溶媒から再結晶し、HHT Pを7.50g (92%)得た。

【0042】合成例3

化合物1-3の合成

a) 4-ヘプチルオキシ安息香酸 (1-3a) の合成
1リットル三口フラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸エチル35.0g、臭化ヘプチル54.6g、炭酸カリウム150g及び100mlのアセトニトリルを入れ、湯浴上で加熱還流下、メカニカルスタラーで6時間激しく攪拌した。冷却後、反応混合物をセライト濾過し、残渣を300mlの酢酸エチルで洗浄した。減圧濃縮後、200mlのエタノールに再溶解し、15.0gの水酸化カリウムを溶解した水溶液40mlを徐々に滴下し、 80°C で1

時間加熱攪拌した。冷却後、析出した結晶を減圧濾過し、残渣をエタノール100mlで洗浄した。これを 40°C の希塩酸300ml中で1時間攪拌し、減圧濾過、乾燥後、目的物40.0g (80%)を得た。

【0043】b) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ (4-ヘプチルオキシベンゾイルオキシ) トリフェニレン (1-3) の合成

200mlフラスコに8.34gの1-3aと10mlの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。加熱した状態で、減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。冷却後、0.70gのHHT Pと20mlのピリジンを添加し、20時間加熱還流下攪拌した。冷却後、減圧下過剰のピリジンを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて目的物を精製分離した。収量3.05g (75%)

【0044】NMR (測定溶媒 CDCl_3)

δ 0.92 (18H, t) δ 1.35 (48H, m)

δ 1.78 (12H, m) δ 3.90 (12H, t)

20 δ 6.65 (12H, d) δ 7.90 (12H, d)

δ 8.37 (6H, s)

【0045】合成例4

化合物1-11の合成

a) 4-ヘプチルオキシ桂皮酸 (1-11a) の合成
4-ヒドロキシ桂皮酸15.5g、臭化ヘプチル30.0g、炭酸カリウム50.0gをジメチルスルホキシド50mlに懸濁させ、メカニカルスタラーで激しく攪拌しつつ、湯浴上で10時間加熱した。冷却後、セライト濾過し、残渣を酢酸エチル300mlで洗浄した。これに水500mlを加え、抽出後、有機層を減圧濃縮した。これにエタノール100mlを加え、10gの水酸化カリウムを含む水溶液20mlを添加し、 80°C で1時間攪拌した。冷却後、析出した結晶を減圧濾過し、残渣をエタノール100mlで洗浄した。これを 40°C の希塩酸300ml中で1時間攪拌し、減圧濾過、乾燥後、目的物19.1g (78%)を得た。

【0046】b) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ (4-ヘプチルオキシシナモイルオキシ) トリフェニレン (1-11) の合成

200mlフラスコに10.4gの1-11aと10mlの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。加熱した状態で、減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。冷却後、0.70gのHHT Pと20mlのピリジンを添加し、20時間加熱還流下攪拌した。冷却後、減圧下過剰のピリジンを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて目的物を精製後、アセトニトリルとアセトンの混合溶媒で再結晶した。収量3.55g (90%)

【0047】NMR (測定溶媒 CDCl_3)

50 δ 0.92 (18H, t) δ 1.35 (48H,

m)

 δ 1. 78 (12H, m) δ 3. 90 (12H, t) δ 6. 65 (6H, d) δ 6. 65 (12H, d) δ 7. 25 (12H, d) δ 7. 83 (6H, d) δ 8. 20 (6H, s)

【0048】合成例5

化合物1-20の合成

a) 4-(3, 6-ジオキサヘプチルオキシ)安息香酸 10
(1-20a)の合成

1リットル三口フラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸32.0g、3, 6-ジオキサヘプチルクロリド100ml、炭酸カリウム150g及びアセトニトリル100mlを入れ、湯浴上で加熱還流下、メカニカルスターラーで6時間激しく攪拌した。冷却後、反応混合物をセライト濾過し、300mlの酢酸エチルで洗浄した。濾液を減圧濃縮後、200mlのエタノールに再溶解し、15gの水酸化カリウムを溶解した水溶液40mlを徐々に滴下し、80℃で1時間加熱攪拌した。冷却後、希塩酸1リットル中に注ぎ、析出した結晶を減圧濾過し、氷水300mlで洗浄した。風乾後、1-20aを38g(68%)得た。

【0049】b) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ[4-(3, 6-ジオキサヘプチルオキシ)ベンゾイルオキシ]トリフェニレン(1-20)の合成

200ml三口フラスコに8.34gの1-20aと10mlの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。加熱した状態で、減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。冷却後、0.7gのHHTPと20mlのピリジンを添加し、20時間攪拌した。減圧下、過剰のピリジンを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて1-20 3.05g(75%)を単離精製した。

【0050】1-20の同定データ:

IR (cm⁻¹)

3080、2980、2930、2880、2830、1745、1610、1585、1515、1455、1420、1360、1315、1250、1200、1175、1125、1075、1060、1010、990、940、925、905、850、815、760、695、660、635、605

【0051】1-23も1-20と同様の処方で合成した。以下に、その同定データを示す。

1-23の同定データ:

IR (cm⁻¹)

3080、2955、2930、2870、1745、1608、1582、1515、1455、1420、1362、1315、1245、1175、1125、1070、1010、980、925、903、845、815、760、695、657、635、605

【0052】合成例6

化合物2-4の合成

a) 3-ヘプチルオキシ安息香酸(2-4a)の合成 50

2リットル三口フラスコに3-ヒドロキシ安息香酸メチル100g、1-ブロモヘプタン143g、炭酸カリウム140g及びDMAc300mlを入れ、湯浴上で加熱下、メカニカルスターラーで2時間攪拌した。冷却後、1リットルの水中に注ぎ、これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮後、200mlのメタノールに再溶解し、84gの水酸化カリウムを溶解した水溶液40mlを徐々に滴下し、1時間加熱還流した。冷却後、生じた結晶を濾取した後、結晶を1.5リットルの水に溶解した。濃塩酸を60ml加え、析出した結晶を減圧濾過し、氷水で洗浄した。風乾後、2-4aを130g(84%)得た。

【0053】b) 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ(3-ヘプチルオキシベンゾイルオキシ)トリフェニレン(2-4)の合成

200mlの三口フラスコに44.8gの2-4aと44mlの塩化チオニルを入れ、2時間加熱還流した。加熱した状態で減圧下、過剰の塩化チオニルを留去した。冷却後、6.5gのHHTPと200mlのピリジンを添加し、20時間攪拌した。減圧下、過剰のピリジンを留去後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製し2-4 28.1g(86%)を単離した。

【0054】2-4の同定データ

IR (cm⁻¹)

3070、2950、2930、2850、1740、1600、1440、1420、1320、1285、1275、1215、1110、1090、1060、890、800、740

【0055】2-2、2-17も2-4と同様の処方で合成した。以下にその同定データを示す。

2-2の同定データ

IR (cm⁻¹)

3070、2950、2930、2850、1750、1600、1580、1510、1490、1440、1420、1320、1285、1275、1215、1120、1060、800、740

DSC: 40、117

2-17の同定データ

IR (cm⁻¹)

3070、2950、2930、2850、1740、1640、1600、1580、1500、1490、1440、1420、1250、1220、1130、980、890、850、780、680

【0056】一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との混合物の作製方法としては例えば、両者の粉末を乳鉢、ボールミル、ペイントシェーカー等を用いて混合する。あるいは両者の粉末を加熱溶解した液体状態で攪拌し混合する。更には両者の粉末を溶媒を用いて溶液とした後混合する方法が挙げられる。溶液法に於いて用いることの可能な溶媒は例えば、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性溶媒から、ベンゼンやヘキサンなどの非極性溶媒までの範囲から選ぶことが

できる。ベンゼン、ヘキサンなどの非極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化溶媒、酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が好ましく、混合溶媒を用いることもできる。中でもハロゲン化溶媒およびケトン類が好ましい。

【0057】本発明において用いる円盤状化合物の配向処理には、様々な方法がある。単純に基板表面をラビング処理し、その上に塗設するだけで有効な配向が得られるディスコティック液晶もあるが、最も汎用性が高い方法は配向膜を使う方法である。配向膜としては、無機物斜方蒸着膜、或いは特定の有機高分子膜をラビングした配向膜がこれにあたる。

【0058】無機物斜方蒸着膜の代表的なものはSiO斜方蒸着膜である。図4の様な連続斜方蒸着機を用いるとロール状シートの製造ができる。図4に示す最小蒸着角度 θ は、 $10^\circ < \theta < 88^\circ$ の範囲にある。尚、この斜方蒸着により基板面から蒸着源方向に向かって棒状蒸着粒子が成長形成されるが、蒸着角度 θ が約 $65 \sim 88^\circ$ においてはディスコティック液晶はその蒸着粒子カラムの方向とディスコティック液晶の光学軸がほぼ直行する方向に配向し、蒸着角度 θ が約 $20^\circ \sim 65^\circ$ においては、蒸着カラムの方向とディスコティック液晶の光学軸が概略一致する方向に配向する。

【0059】また、有機配向膜としては代表的なものとしてポリイミド膜がある。これはポリアミック酸（例えば、日産化学（株）製SE-7210）を基板面に塗布し 100°C から 300°C で焼成後ラビングすることにより、ディスコティック液晶を斜め配向させることができる。

【0060】本発明の光学補償シートに用いる基板素材は光透過率が良好であることに加えて、光学的等方性が良いことが好ましい。従って、ゼオネックス（日本ゼオン）、ARTON（日本合成ゴム）、フジタック（富士写真フイルム）などの商品名で売られている固有複屈折値が小さい素材から形成された基板が好ましい。しかし、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等の固有複屈折値が大きい素材であっても製膜時に分子配向を制御することによって光学的に等方な基板を形成することも可能であり、それらも好適に利用できる。

【0061】基板状に塗設されたディスコティック液晶を斜めに配向させる上記以外の方法として、磁場配向や電場配向がある。この方法においてはディスコティック液晶を基板に塗設後、所望の角度に磁場、或いは電場をかけるゾーンが必要であるがそのゾーン自体をディスコティックネマティック相が形成される温度に調整しておく必要がある。

【0062】本発明における負の一軸性とは、光学異方

性を有するシートの3軸方向屈折率を、その値が小さい順に n_1 、 n_2 、 n_3 としたとき、 $n_1 < n_2 = n_3$ の関係を有するものである。従って光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。ただし、 n_2 と n_3 の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。具体的には、

$$|n_2 - n_3| / |n_2 - n_1| \leq 0.2$$

であれば実用上問題はない。また、TFT、TN型液晶セルの視野角特性を大幅に改良する条件としては、光学軸はシート面の法線方向からの傾き β が $5^\circ \sim 50^\circ$ であることが好ましく、 $10^\circ \sim 40^\circ$ がより好ましい。更に、シートの厚さを d としたとき、

$$50 \leq \Delta n \cdot d \leq 400 \quad (nm)$$

の条件を満足することが好ましい。但し、 $\Delta n = n_2 - n_1$ 。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

20 ガラス基板（サイズ $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ ）上に配向膜としてポリアミック酸（日産化学（株）製SE-7210）を塗布し、 180°C に焼成してポリイミド膜とした。これをラビング機によりラビングして、配向能を付与した。次に表1から表3に示す割合で化合物2種を混合し、メチルエチルケトンの $10\text{wt}\%$ 溶液とし、上記配向膜上にスピンコーターにより 3000rpm で塗布して乾燥させ、それをメトラー社製FP82HT型ホットステージ上で加熱しながら、偏光顕微鏡にて相変化を観察した。その結果を表1から表3に示す。

30 【0064】

【表1】

表1

試料	N ₀ 相への転移温度	等方相への転移温度
1-3/2-2=2/1	140℃	184℃
1-3/2-2=3/2	125℃	139℃
1-3/2-2=4/3	—	125℃
1-3/2-2=1/1	—	127℃
1-3/2-4=4/1	126℃	212℃
1-3/2-4=3/1	120℃	196℃
1-3/2-4=2/1	105℃	130℃
1-3/2-4=1/1	—	60℃

40 【0065】

【表2】

27
表2

試料	N _D 相への転移温度	等方相への転移温度
1-4/2-2=4/1	135℃	205℃
1-4/2-2=3/1	125℃	196℃
1-4/2-2=2/1	—	105℃
1-4/2-4=4/1	140℃	192℃
1-4/2-4=3/1	130℃	177℃
1-4/2-4=2/1	121℃	145℃

*
表3

試料	N _D 相への転移温度	等方相への転移温度
1-4/2-17=4/1	136℃	177℃
1-4/2-17=3/1	135℃	155℃
1-4/2-17=2/1	125℃	145℃
1-5/2-2=9/1	150℃	199℃
1-5/2-2=4/1	135℃	168℃

【0067】これらの表に示すように化合物の組合せにより、ディスコティック相を維持したままで配向化温度を種々に変えられることがわかる。

【0068】次にポリエテルサルフォンの100μ厚フィルム（住友ベークライト（株）製FS-1300、サイズ250mm×250mm）を基板とし、その上に配向膜としてポリアミック酸（日産化学（株）製SE-7210）を塗布し180℃で焼成してポリイミド膜とした。このポリイミド膜をラビング機によりラビングして、配向能を付与した。さらに、ディスコティック液晶1-4と2-2を表4の割合で混合し、混合液晶A、B、C、Dとした。その混合液晶A、B、C、Dを各々メチルエチルケトン液中に溶かして10wt%とした液を3000rpmで塗布して、1μ厚のディスコティック液晶無配向層を形成させた。これをフィルム状物A、B、C、Dとした。

【0069】実施例2

混合系液晶Aは顕微鏡観察によると、約170～238℃でディスコティックネマティック相をとる。従って、該液晶の配向熟成温度を180℃にとる。則ち、表面温度180℃に加熱した金属ローラーにフィルム状物Aを10秒間押し当て、その直後表面温度20℃に調整した金属ローラーにフィルム状物Aを10秒間押し当てることにより、光学補償シートを得た。このシートを顕微鏡観察したところ、モノドメインの一軸配向、則ちディスコティックネマティック相をとっていることが確認された。

実施例3

混合系液晶Bは顕微鏡観察によると約135～205℃でディスコティックネマティック相をとる。従って、該液晶の配向熟成温度を150℃にとる。則ち、表面温度150℃に加熱した金属ローラーにフィルム状物Bを10秒間押し当て、その直後表面温度20℃に調整した金

*【0066】
【表3】

属ローラーフィルム状物Bを10秒間押し当てることにより、光学補償シートを得た。このシートを顕微鏡観察したところ、モノドメインの一軸配向、則ちディスコティックネマティック相をとっていることが確認された。

【0070】実施例4

混合系液晶Cは顕微鏡観察によると、約125～196℃でディスコティックネマティック相をとる。従って、該液晶の配向熟成温度を140℃にとる。則ち、表面温度140℃に加熱した金属ローラーにフィルム状物Aを10秒間押し当て、その直後表面温度20℃に調整した金属ローラーにフィルム状物Cを10秒間押し当てることにより、光学補償シートを得た。このシートを顕微鏡観察したところ、モノドメインの一軸配向、則ちディスコティックネマティック相をとっていることが確認された。

実施例5

混合系液晶Dは顕微鏡観察によるとカラムナー相もディスコティックネマティック相もとらず、115℃で等方液体相をとる。そこで表面温度120℃に加熱した金属ローラーにフィルム状物Bを10秒間押し当て、その直後表面温度20℃に調整した金属ローラーにフィルム状物Bを10秒間押し当てることにより、光学補償シートを得た。このシートを顕微鏡観察したところ、等方相をとっていることが確認された。

【0071】実施例2から実施例5で作成したフィルム状物Aからフィルム状物Dの光軸角度β及びΔn・dをエリプソメトリーで測定した。測定には島津製作所製エリプソメーター（AEP-100）を透過モードにしてレターデイションの角度依存性を求め、その値から最適な3軸方向屈折率と光軸の方向を計算によって求めた。

【0072】液晶の異常光と常光の屈折率の差と液晶セルのギャップサイズの積が490nmでねじれ角が90°のTN型液晶セルに実施例1・2及び比較例1・2・

3で得た光学補償シートを図5のように装着し、液晶セルに対して0V～5Vの30Hz矩形波におけるコントラストの角度依存性を大塚電子製LCD-5000によって測定した。コントラスト比10の位置を視野角と定義し、上下左右の視野角を求めた。また、正面からみたときのコントラスト比を測定した。ここで、光学補償シートを全く装着しない該TN型液晶セルのみの測定を、*

表4

テスト ナンバー	(1-4)/(2-2) 混 合 比	配向化 温 度 [℃]	$\Delta n \cdot d$	光 軸 傾斜角	視野角 上下 左右	正 面 コ ン ト ラ ス ト 比
実施例1	10/0	180	102	39	65° 67°	130
実施例2	9/1	150	98	30	70° 72°	150
実施例3	8/2	140	95	20	73° 78°	150
実施例4	0/10	120	—	—	21° 34°	145
比較例1					21° 34°	150

【0074】実施例6

化合物1-11と化合物Wとを用い実施例2と同様に光学補償シートを作成した。なお化合物Wの含有量は重量比で1%であった。得られた光学補償シートにつき、光軸角度 β 及び $\Delta n \cdot d$ をエリブソメトリーで測定した。※

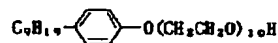
表5

テストナンバー	$\Delta n \cdot d$	光 軸 傾斜角	視野角 上下 左右	正面コントラスト比
実施例6	105	20	68° 69°	135

【0076】

【化14】

化合物W



【0077】

【発明の効果】表4から明らかなように混合液晶の混合比に応じて、光軸傾斜角を変えられるので、それを用いた光学補償シートにより液晶セルに最適な表示品位を与えることが可能になった。さらにその配向温度も適切に制御できるため支持体の選択の幅も広がった。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶セルに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図2】液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図3】光学補償シートの使用例を示した図である。

【図4】連続型無機物斜方蒸着法を示した図である。

*比較例1とした。結果を、表4に示す。尚、図5において矢印は光学補償シートにおけるラビング方向、あるいは蒸着粒子の飛んでいく方向、また液晶セルにおけるラビング方向を表している。図5において光学補償シートのディスコティック液晶層側は全て上側である。

【0073】

【表4】

※また、視野角、正面コントラスト比についても同様に評価した。結果を表5に示す。

【0075】

【表5】

【図5】実施例・比較例における視角特性を測定した時の偏光板の偏光軸、液晶セルのラビング方向、光学補償シート配向膜のラビング方向或いは蒸着配向膜作製時に蒸着粒子の飛んでいった方向の関係を示した図である。

【符号の説明】

TNC：TN型液晶セル

A、B：偏光板

PA、PB：偏光軸

LO：自然光

L1、L5：直線偏光

L2：液晶セルを通った後の変調光

L3、L4：楕円偏光

LC：TN型液晶セルに十分に電圧を印加した時の液晶分子の配列状態

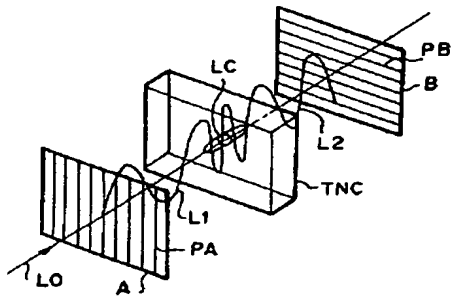
RF1、RF2：光学補償シート

x：連続型無機物斜方蒸着法における最小蒸着角度

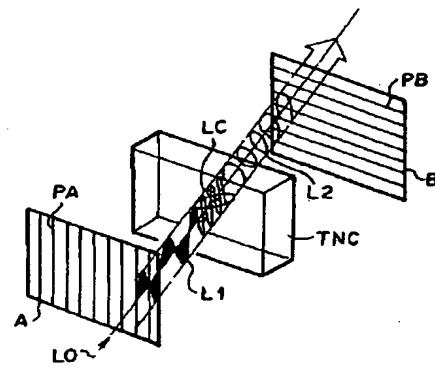
T：蒸着物質の入ったルツボ

BL：バックライト

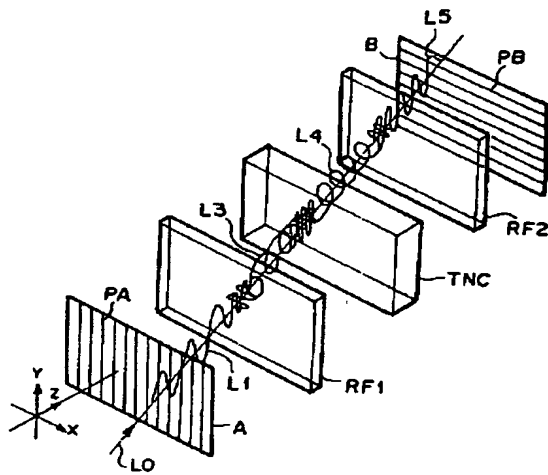
【図1】



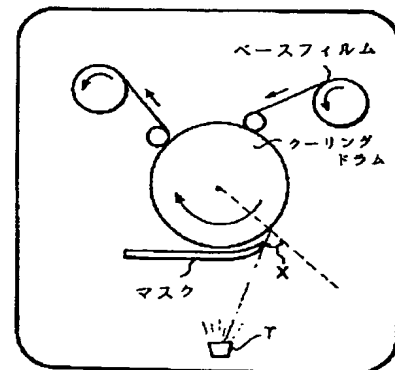
【図2】



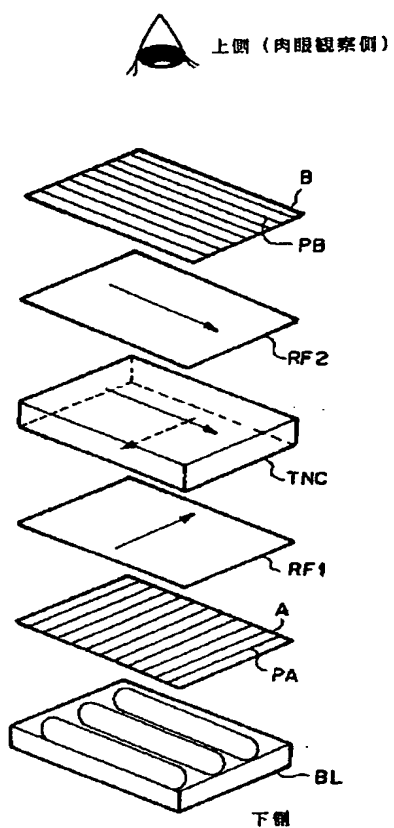
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平2-111918 (J P, A)
 特開 平2-304526 (J P, A)
 特開 平4-349424 (J P, A)
 特許2565644 (J P, B 2)
 特許2640083 (J P, B 2)
 特許2641086 (J P, B 2)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁶, D B 名)
 G02B 5/30
 G02F 1/1335 510

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.